PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09115180 A

(43) Date of publication of application: 02.05.97

(51) Int. CI

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/24

B41M 5/26

(21) Application number: 08220527

(22) Date of filing: 02.08.96

(30) Priority:

10.08.95 JP 07225917

(71) Applicant:

TORAY IND INC

(72) Inventor:

NAGAI SATOSHI

KIRIYAMA YOSHIYUKI **NAKANISHI TOSHIHARU**

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To satisfy groove reflectance, sensitivity, repetitive characteristics and wet heat resistance on high levels in a well-balanced state by incorporating nitrogen into a recording layer and specifying the thickness of each layer.

SOLUTION: At least a 1st protective layer, a recording layer contg. nitrogen, a 2nd protective layer and a reflecting layer are laminated on a substrate in 135-180nm, 17-29nm, 25-45nm and 60-100nm thickness, respectively, to obtain the objective recording medium. Carbon may be incorporated into the 1st and 2nd protective layers and a polycarbonate substrate of 120mm diameter may be used as the substrate.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-115180

(43)公開日 平成9年(1997)5月2日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | FI 技術表示箇所 |
|---|--|--|
| G11B 7/24 | 5 2 2 8721-5D | G 1 1 B 7/24 5 2 2 A |
| | 5 1 1 8721-5D | 5 1 1 |
| | 5 3 5 8721-5D | 5 3 5 G |
| | 5 3 8 8721-5D | 538F |
| B41M 5/26 | | B41M 5/26 X |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 6 頁) |
| (21)出願番号 | 特顧平8-220527 | (71) 出願人 000003159 |
| | | 東レ株式会社 |
| (22)出顧日 | 平成8年(1996)8月2日 | 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| | | (72)発明者 永井 智 |
| (31)優先権主張番号 | 特顧平7-225917 | 滋賀県大津市関山1丁目1番1号 東レ株 |
| (32)優先日 | 平7 (1995) 8月10日 | 式会社滋賀事業場内 |
| (33)優先権主張国 | 日本(JP) | (72)発明者 桐山 義幸 |
| | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | 式会社滋賀事業場内 |
| | | (72)発明者 中西 俊晴 |
| | | 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | 式会社滋賀事業場内 |
| | | (74)代理人 弁理士 伴 俊光 |
| | | |
| (21)出願番号 (22)出顧日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 | 平成8年(1996)8月2日 特願平7-225917 平7(1995)8月10日 | 審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 6 (71)出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (72)発明者 永井 智 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東 式会社滋賀事業場内 (72)発明者 桐山 義幸 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東 1 式会社滋賀事業場内 (72)発明者 中西 俊晴 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東 1 式会社滋賀事業場内 |

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【課題】 光記録媒体に要求される最適な溝反射率、優れた感度や繰り返し特性、高い耐湿熱性の特性を、高いレベルでバランス良く満たす。

【解決手段】 基板上に少なくとも第1保護層/記録層/第2保護層/反射層を有する光記録媒体において、記録層が窒素を含有しているとともに、各層の厚さが、第1保護層が135~180nm、記録層が17~29nm、第2保護層が25~45nm、反射層が60~100nmの範囲にあることを特徴とする光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも第1保護層/記録層/第2保護層/反射層を有する光記録媒体において、記録層が窒素を含有しているとともに、各層の厚さが、第1保護層が135~180nm、記録層が17~29nm、第2保護層が25~45nm、反射層が60~100nmの範囲にあることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 前記第1保護層に炭素が含有されている、請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 前記第2保護層に炭素が含有されている、請求項1または2の光記録媒体。

【請求項4】 前記基板が直径120mmのポリカーボネート基板である、請求項1ないし3のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 相変化型光記録媒体である、請求項1ないし4のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項6】 記録層がTe-Ge-Sb-Pd-Nb 合金からなる、請求項5の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関し、とくに相変化型光記録媒体に好適な層構成を有する 光記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】光記録媒体は、基板上に光学的に記録再生可能な情報記録部を設け、文書やデータ等のファイル用ディスクとして用いられている。光記録媒体を高速で回転させながら、1 μ m程度に絞り込んだレーザ光を照射し、焦点調整および位置検出を行いながら、記録層からデータを読み出したり記録層にデータを記録したりしている

【0003】この記録層を、レーザ光により結晶とアモルファスとの可逆変化が可能な特定の合金から構成し、オーバライト記録まで可能とした相変化型光記録媒体は既に知られている。また、この相変化型光記録媒体において、基板を透明な材料から構成して、基板側からレーザ光を透過させるとともに基板を透過してきた反射光を検出するようにし、該基板上に、少なくとも第1保護層/記録層/第2保護層/反射層の層構成を形成した急冷構造の光記録媒体(例えば特開平6-342529号公報)も既に知られている。

【0004】上記記録層は、0.5~1.5μm程度のピッチで円周状の溝を多数有する基板上に形成されており、光記録媒体を高速で回転させながら、該溝部にレーザ光を照射することによって情報の記録が行われ、該溝部からの反射光によって情報の読み出しが行われる。したがって、この溝部からの反射光、つまり溝反射率は、情報の記録、再生を安定に行う上で非常に重要であり、高速ドライブに最適な範囲にする必要がある。また、この溝反射率は、記録層自身のみならず、その両側の保護

L

層、さらには反射層にも左右されるから、各層の構成を 最適化して溝反射率を上記の最適範囲内に納める必要が ある。

【0005】また、光記録媒体には、使用するドライブ側の要求として、安価で特性が安定し、長寿命な低パワーのレーザ光を用いて正確にかつ高速で情報の記録や再生を行うことが求められており、極めて高い感度が要求される。また、光記録媒体は、とくに相変化型光記録媒体は、繰り返し情報の記録、消去、再生が行われるものであるから、多数回繰り返し使用しても所定の性能が維持される特性、つまり優れた繰り返し特性が要求される。さらに、とくに記録層両側の保護層は、記録層が記録による熱によって変形したり記録再生特性が劣化したりするのを防止するとともに、記録層に耐湿熱特性をもたせる役割、記録層を機械的に保護する役割を担っている。したがって、これら保護層の機能を中心として、光記録媒体全体としても高い耐湿熱特性が要求される。

【0006】従来の光記録媒体では、上記のような各種 要求特性をバランス良く満たすことについて、未だ不十 分であった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述のような光記録媒体に要求される最適な溝反射率、優れた感度や繰り返し特性、高い耐湿熱性の特性を、高いレベルでバランス良く満たすことにある。

[0008]

30

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の光記録媒体は、基板上に少なくとも第1保護層/記録層/第2保護層/反射層を有する光記録媒体において、記録層が窒素を含有しているとともに、各層の厚さが、第1保護層が135~180nm、記録層が17~29nm、第2保護層が25~45nm、反射層が60~100nmの範囲にあることを特徴とするものからなる。つまり、窒素含有記録層と、各層の特定範囲の膜厚構成を特徴とするものである。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体における記録 層は、窒素を含有するものである。この窒素の含有は、 たとえば、特定の合金を用いてスパッタリング等により 記録層を形成(膜付け)する際、窒素含有雰囲気下、と 40 くに窒素含有不活性ガス雰囲気下(たとえば窒素含有ア ルゴンガス雰囲気下)で膜付けすることにより、形成さ れる記録層に窒素を含有させることができる。従来の記 録層は、記録層自身は反射率を制御する要素を実質的に 有していなかったが、本発明においては、上記の如く窒 素を含有させることにより、まず、記録層自身で反射率 (溝反射率)を制御することが可能になる。記録層中の 窒素含有量は記録層中の全原子数に対して0.1~10 a tm%が好ましく、さらに0. 3~5 a tm%がより 好ましい。窒素重量が10atm%を越えると溝反射率 50

30

3

の低下が著しく、また、0.1 a t m%未満では窒素導入の効果がほとんど見られない。もっとも、前述の如く、溝反射率は他の層によっても左右されるから、本発明では、上記記録層への窒素含有に加え、記録層および他層の膜厚範囲の特定によって、総合的に望ましい範囲の溝反射率を達成するようにしている。

【0010】記録層には、とくに相変化型光記録媒体の記録層には、たとえば、Te-Ge-Sb-Pd合金、Te-Ge-Sb-Pd-Nb合金、Nb-Ge-Sb-Te合金、Pt-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、In-Se合金、およびこれらを主成分とする合金が用いられる。とくにTe-Ge-Sb-Pd合金、Te-Ge-Sb-Pd-Nb合金が、記録消去再生を繰り返しても劣化が起こり難く、さらに熱安定性が優れているので好ましい。これら合金を、基板上に設けられた第1保護層上に、たとえばスパッタリングで膜付けし、記録層が形成される。

【0011】また、上記記録層の組成は、次式で表される範囲にあることが熱安定性と繰り返し安定性に優れている点から好ましい。

 M_z (S b_x T e_{1-x}) _{1-y-z} (G e_{0.5} T e_{0.5}),

- 0. $35 \le x \le 0.5$
- 0. $2 \le y \le 0.5$
- $0 \le z \le 0.05$

ここで、Mはパラジウム、ニオブ、白金、銀、コバルトから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、x、y、zおよび数字は各元素の原子数の比を表す。

【0012】第1保護層および第2保護層は、記録層を機械的に保護するとともに、基板や記録層が記録による熱によって変形したり記録消去再生特性が劣化したりするのを防止したり、記録層に耐湿熱性や耐酸化性を持たせる役割を果たす。このような保護層としてはZnS、 SiO_2 、 Ta_2O_6 、ITO、ZrC、TiC、Mg F_2 などの無機膜やそれらの混合膜が使用できる。とくにZnSと SiO_2 およびZnSと MgF_2 の混合膜は耐湿熱性に優れており、さらに記録消去再生時の記録層の劣化を抑制するので好ましい。

【0013】そして本発明においては、これら第1保護層または/および第2保護層に、炭素が含有されていることが好ましい。炭素含有により、耐湿熱性をより一層向上せしめることが可能となる。ここで、炭素を保護層中に含有させる方法としては炭素含有ターゲットを用いてスパッタする方法、炭素のみからなるターゲットと保護層ターゲットを2つ同時にスパッタする方法が挙げられる。また炭素の含有量は保護層膜中に1~10atm%であることが好ましく、2~8atm%であるとより好ましい。

【0014】反射層としては、金属または、金属酸化

4

物、金属窒化物、金属炭化物などと金属との混合物、例えばZr、Cr、Ta、Mo、Si、Al、Au、Pd、Hfなどの金属やこれらの合金、これらとZr酸化物、Si酸化物、Si窒化物、Al酸化物などを混合したものを使用できる。特にAl、Au、Taやそれらの合金やAl、Hf、Pdの合金などは膜の形成が容易であり好ましい。

【0015】基板上に、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層を形成する方法としては、真空雰囲気中での 薄膜形成方法、たとえばスパッタリング法、真空蒸着 法、イオンプレーティング法などを用いることができ る。特に組成、膜厚のコントロールが容易なことからス パッタリング法が好ましい。

【0016】基板としては、基板側から記録再生を行うためにはレーザ光が良好に透過する材料を用いることが好ましく、たとえばポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂などの有機高分子樹脂、それらの混合物、共重合体物などやガラスなどを用いることができる。中でも、昨20 今はポリカーボネート樹脂が主流となっている。

【0017】基板は、円盤体に成形されるものである。 成形方法は特に限定しないが、たとえば射出成形による ことができ、金型内に、表面に所定のグループやピット 雄型が形成されたスタンパを装着し、スタンパからの転 写により、表面に所望のトラックが形成された基板を形 成できる。

【0018】基板の大きさは、光記録媒体ドライブ装置からの要求規格に合わせる必要がある。たとえば、直径120mmの基板に成形することなどが規定される。

【0019】このような基板上に、順に、少なくとも第 1保護層/記録層/第2保護層/反射層が積層される。 この反射層の上に、さらに有機樹脂保護層を設けてもよい。有機樹脂保護層としては、重合性モノマーおよびオ リゴマーを主成分とする光硬化性樹脂組成物や、熱硬化 性樹脂組成物を用いることができる。また、同様なもの を光の入射面側の基板上に、耐摩耗性、耐刷性向上など の基板保護の目的や、ホコリ付着防止のための制電性付 与の目的で設けてもよい。

【0020】本発明においては、上記第1保護層/記録層/第2保護層/反射層の各層が、それぞれ、特定範囲内の膜厚に構成される。つまり、第1保護層が135~180nm、記録層が17~29nm、より好ましくは19~27nm、第2保護層が25~45nm、より好ましくは30~43nm、反射層が60~100nm、より好ましくは65~90nmの範囲内の厚さに設定される。

【0021】このように各層の厚さを特定範囲内とするとともに、前述の如く記録層に窒素を含有せしめることにより、後述の実施例から明らかなように、光記録媒体50として、とくに相変化型光記録媒体として最適な、溝反

射率、感度、繰り返し特性や耐湿熱性を、高いレベルで バランス良く達成することができる。

【0022】 [特性の測定方法] 以下に、本発明および 実施例の説明に用いた各特性の測定方法について説明す る。なお、評価の基準は以下のようにした。

〇: 光記録媒体として適する。

△ : 許容範囲であるが、生産のばらつきによって は、不適となる可能性がある。

× : 光記録媒体として、必要な特性を満たさない。

(1) 溝反射率

機械特性測定装置(LK100、小野測器(株)製)を 用いて外周部の溝反射率を測定した。この反射率を用い て以下のような基準で判定した。

 $O: 12.5 \sim 14.5\%$

△ : 11.5%以上12.5%未満または14.5

%を越え15.5%未満

× : 11.5%未満または15.5%以上

【0023】(2)外周感度

対物レンズの開口数0.5、半導体レーザの波長780 nmの光学ヘッドを使用して、周波数8.87MHz (パルス幅33ns)、ピークパワー8~17mW、バ イアスパワー4~9mWの各条件に変調した半導体レー ザ光で100回オーバーライト記録した後、再生パワー 1. 0mWの半導体レーザ光を照射してバンド幅30k Hzの条件でディスク外周部分のキャリア対ノイズ比 (C/N) を測定した。ピークパワーに対するC/N曲 線からC/Nの値が45dBになる時のピークパワーの *

第2層 記録層

* 値を感度として求め、以下のような基準で判定した。

〇 : 11.0mW以下

△ : 11.0mWを越え12.5mW未満

× : 12.5mW以上

【0024】(3)繰り返し特性

ピークパワーを14mW、バイアスパワーを6.6mW として規定回数オーバーライトした。オーバーライト後 ベリファイチェックを行って繰り返し可能回数を求め、 以下の基準で判定した。

10 〇 : 5万回以上

△ : 3万回以上5万回未満

× : 3万回未満

[0025]

【実施例】

実施例1~13、比較例1~8

ポリカーボネート樹脂からなる直径120mmの透明基 板上に、以下に示す構成の薄膜を表1~表4に示す膜厚 になるようにスパッタリング装置を用いて作製した。な お、記録層の成膜にはアルゴンガスに2%の窒素ガスを 20 添加してスパッタした結果、記録層中の窒素含量は1. 4 a t m%であった。このディスクのスパッタ面上にス ピンコート法によってアクリル酸エステル系紫外線硬化 樹脂を8μm厚で形成し、光記録媒体を得た。さらに、 この光記録媒体に波長820nmの半導体レーザのビー ムを照射して、ディスク全面の記録層を結晶化させ、初 期化した。

第1層 第1保護層: ZnS (76.0) - SiO₂ (19.0) -

C(5.0)

(m o 1%) : Te (55. 28) -Ge (17. 3) -Sb

(26.5) - Pd (0.08) - Nb (0.8

4) (a t m%)

第3層 第2保護層: ZnS (72.0) −SiO₂ (18.0) −C

(10)(mo1%)

第4層 反射層 : Al (98. 1) -Hf (1. 7) -Pd (0.

(a t m%)

【0026】なお、表1は第1層(第1保護層)の膜厚 を変化させ、該膜厚と溝反射率および電気特性(外周感 度) との関係を示したのである。表2は、第2層(記録 層)の膜厚を変化させ、該膜厚と繰り返し特性および電 気特性(外周感度)との関係を示したものである。表3 は、第3層(第2保護層)の膜厚を変化させ、該膜厚と ※

※繰り返し特性および電気特性(外周感度)との関係を示 したものである。第4表は、第4層(反射層)の膜厚を 変化させ、該膜厚と電気特性(外周感度) および溝反射 40 率との関係を示したものである。

[0027]

【表1】

| | 膜厚 | | | | 溝反射率 | | 外周感度 | |
|-------|-------|-----|-----|-----|--------|----|------|----|
| | 第1周 | 第2層 | 第3層 | 第4層 | % | 判定 | mW | 判定 |
| 実施例1 | 180 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 14.3 | 0 | 10.8 | 0 |
| 実施例 2 | 165 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 13.3 | 0 | 10.3 | 0 |
| 実施例3 | 150 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | i 2. 5 | 0 | 10.2 | 0 |
| 実施例 4 | 1 3 5 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 11.6 | Δ | 10.0 | 0 |
| 比較例1 | 195 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 15.5 | × | 11.3 | Δ |
| 比較例2 | 130 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 11.1 | × | 9. 8 | 0 |

[0028]

【表2】

| | 膜 厚 | | | | 繰り返し特性 | | 外周感度 | |
|-------|-----|-----|-----|-----|--------|----|-------|----|
| | 第1層 | 第2層 | 第3層 | 第4層 | 千回 | 判定 | mW | 判定 |
| 実施例 5 | 165 | 2 9 | 3 5 | 80 | 8 0 | 0 | 11.8 | Δ |
| 実施例 6 | 165 | 2 3 | 3 5 | 80 | 75 | 0 | 10.3 | 0 |
| 実施例7 | 165 | 17 | 3 5 | 8 0 | 3 9 | Δ | 9. 3 | 0 |
| 比較例3 | 165 | 3 5 | 3 5 | 8 0 | 8 8 | 0 | 12. 9 | × |
| 比較例4 | 165 | 1 1 | 3 5 | 8 0 | 5 | × | 8. 3 | 0 |

[0029]

【表3】

| | 膜 厚 | | | | 繰り返し特性 | | 外周感度 | |
|-------|-----|-----|-----|-----|--------|----|-------|----|
| L | 第1層 | 第2層 | 第3層 | 第4層 | 千回 | 判定 | mW | 判定 |
| 実施例8 | 165 | 2 3 | 4 5 | 8 0 | 7 7 | 0 | 10.1 | 0 |
| 実施例 9 | 165 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 7 5 | .О | 10.3 | 0 |
| 実施例10 | 165 | 2 3 | 2 5 | 8 0 | 6 3 | 0 | 11.2 | Δ |
| 比較例5 | 165 | 2 3 | 5 5 | 8 0 | 2 8 | × | 9. 9 | 0 |
| 比較例 6 | 165 | 2 3 | 1 5 | 8 0 | 4 8 | Δ | 12. 1 | Δ |

[0030]

【表4】

| | 膜厚 | | | | 外周感度 | | 溝 反射率 | |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|----|--------------|----|
| | 第1層 | 第2層 | 第3層 | 第4層 | mW | 判定 | ж | 判定 |
| 実施例11 | 165 | 2 3 | 3 5 | 100 | 11.0 | 0 | 13.5 | 0 |
| 実施例12 | 165 | 2 3 | 3 5 | 8 0 | 10.3 | 0 | 13.3 | 0 |
| 実施例13 | 165 | 2 3 | 3 5 | 6 0 | 9.8 | 0 | 12.8 | 0 |
| 比較例7 | 165 | 2 3 | 3 5 | 120 | 12.6 | × | 13.6 | 0 |
| 比較例8 | 165 | 2 3 | 3 5 | 4 0 | 9. 5 | 0 | 11.3 | × |

【0031】表1~表4に示す結果から、第1保護層/ 記録層/第2保護層/反射層が135~180nm/1 7~29nm/25~45nm/60~100nmの膜 厚を有するとき、溝反射率や感度、繰り返し特性がバラ ンス良く優れていることがわかる。また、これら光記録 媒体は、多数回繰り返し使用しても、優れた感度や溝反 *50

*射率を維持できることから、耐湿熱性にも優れている。 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光記録媒体によるときは、記録層に窒素を含有せしめるとともに、第1保護層/記録層/第2保護層/反射層をそれぞれ特定の厚み範囲としたので、溝反射率、感度や繰り返

10

し特性、さらには耐湿熱性等の特定を高いレベルでバラ * に極めて高性能の相変化型光記録媒体を実現できる。 ンス良く満たすことができ、高性能の光記録媒体、とく *